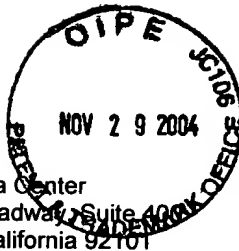


SAN DIEGO
Emerald Plaza Center
402 West Broadway, Suite 400
San Diego, California 92101



SEATTLE
Two Union Square Center
601 Union Street, 42nd Floor
Seattle, Washington 98101



**INTELLECTUAL
PROPERTY
LAW GROUP LLP**

· PATENT · TRADEMARK · COPYRIGHT ·

Old Bank of America Building
12 South First Street, 12th Floor
San Jose, California 95113

TEL: 408.286.8933
FAX: 408.286.8932
URL: www.iplg.com

LOS ANGELES
2600 Mission Street
Suite 100
San Marino, California 91108

WASHINGTON D.C.
601 Pennsylvania Avenue Center
South Building Suite 900
Washington, D.C. 20004

1725
JFW

November 24, 2004

Via U.S. First Class Mail

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

RE: CERTIFIED COPY - PRIORITY DOCUMENTS
For: "Low-reflection Glass Article"
Application No.: 09/928,836
Filing Date: 08/11/2001
Applicants: Tsujino et al.
Customer No.: 24943
Our File No.: SOHMEI.NIPPONSHEETGLASS.PT1


Dear Sir:

Please find enclosed:

- 1) certified copies of the priority documents required under 35 U.S.C. 119(b):
 - a. JP1999-352970
 - b. JP2000-016860
- 2) a return receipt postcard,

The commissioner is hereby authorized to charge any underpayment of fees or credit any overpayment to Deposit Account Number 501037.

Sincerely,
INTELLECTUAL PROPERTY LAW GROUP LLP


Marie Grace Capuyan (Reg. No. 52,695)

Enclosures

Certificate Of Mailing

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail with sufficient postage affixed to an envelope addressed to: "Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450" on the date below.

Date of deposit: 11/24/04

Beatrice Yu
Name of Person Mailing Paper or Fee

Beatrice Yu
Signature



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 0 年 1 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 0 - 0 1 6 8 6 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 0 - 0 1 6 8 6 0]

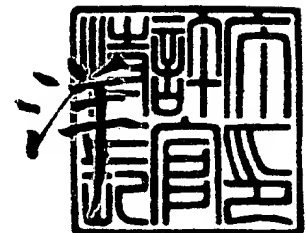
出 願 人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 1 0 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 00P019
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C03C 17/25
G02B 1/11

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 辻野 敏文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 岡本 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 河原 哲郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代表者】 出原 洋三

【代理人】

【識別番号】 100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第352970号

【出願日】 平成11年12月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 低反射ガラス物品
【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で50:50~99:1の割合でそれぞれ含有し、そして前記低反射膜は、前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物を、シリカ微粒子の存在下で加水分解し調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品。

【請求項2】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記シリカ微粒子は40~500nmの平均一次粒径を有し、前記低反射膜は、前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物を、シリカ微粒子の存在下で加水分解し調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品。

【請求項3】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記シリカ微粒子は100~1000nmの平均一次粒径を有し、前記低反射膜は、前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物を、シリカ微粒子の存在下で加水分解し調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品。

【請求項4】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で50:50~85:15の割合でそれぞれ含有し、そして前記シリカ微粒子は40~500nmの平均一次粒径を有し、前記低反射膜は、前記シリカ微粒子と前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物の加水分解物を含むコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品。

【請求項 5】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で 50 : 50 ~ 99 : 1 の割合でそれぞれ含有し、そして前記シリカ微粒子は 100 ~ 1000 nm の平均一次粒径を有し、前記低反射膜は、前記シリカ微粒子と前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物の加水分解物を含むコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品。

【請求項 6】 前記シリカ微粒子は平均一次粒径が 40 ~ 500 nm の球状微粒子または平均一次粒径が 10 ~ 100 nm の鎖状微粒子である請求項 1 記載の低反射ガラス物品。

【請求項 7】 前記シリカ微粒子は平均一次粒径が 100 ~ 1000 nm の球状微粒子または平均一次粒径が 10 ~ 100 nm の鎖状微粒子である請求項 1 記載の低反射ガラス物品。

【請求項 8】 前記低反射膜は、シリカ微粒子とバインダーを重量比で 50 : 50 ~ 99 : 1 の割合でそれぞれ含有する請求項 2 または 3 記載の低反射ガラス物品。

【請求項 9】 前記コーティング液は、前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物を、前記シリカ微粒子の存在下で加水分解し調製されるものである請求項 4 または 5 記載の低反射ガラス物品。

【請求項 10】 前記低反射膜は、JIS-Z8701 に規定される標準の光 A に対して、裏面の反射を含まない膜面反射率で表して 2 % 以下の膜面反射率（12 度膜面側に入射）を有する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 11】 前記低反射ガラス物品は 30 % 以下のヘイズ率を有する請求項 1、2、4、6 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 12】 前記低反射ガラス物品は 1 % 以下のヘイズ率を有する請求項 1、2、4、6 ~ 10 記載の低反射ガラス物品。

【請求項 13】 前記低反射ガラス物品が車両用窓である請求項 1、2、4、6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 1 4】 前記低反射ガラス物品が建築用窓、ショーウインドウ、ディスプレイガラス板、または光学ガラス部品である請求項 1、2、4、6～12 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 1 5】 前記低反射ガラス物品は、前記ガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率、および 10～80%のヘイズ率を有する請求項 1、3、5、6～10 のいずれか 1 項記載の低反射ガラス物品。

【請求項 1 6】 前記低反射ガラス物品が、太陽電池用ガラス板である請求項 1、3、5、6～10、15 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 1 7】 前記加水分解可能な金属化合物はケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドおよびタンタルアルコキシドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属アルコキシドを含み、前記バインダーはケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物を含む請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 1 8】 前記コーティング液中のシリカ微粒子は、球形または楕円球の一次粒子形状を有しており、単分散粒子または鎖状に凝集した粒子である請求項 1～17 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 1 9】 前記加熱処理は、前記コーティング液を被覆したガラス基体が最高到達温度で 200 度以上になるようにおこなう請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 2 0】 前記低反射膜は膜上部から見て 1 平方 μm 内に微粒子が 30～3000 個のシリカ微粒子がその膜の表面に並んで存在する請求項 1～19 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 2 1】 前記低反射膜は膜上部から見て 10 μm \times 10 μm の正方形の中に 10 個以上 50000 個以下のシリカ微粒子がその膜の表面に並んで存在する請求項 1～19 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 2 2】 前記低反射膜は、膜の厚み方向の断面からみて、厚み方向に 1 つのシリカ微粒子がガラス基板上に存在するか、または、厚み方向に 2～5

個のシリカ微粒子が積み重なってなる請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 23】 前記低反射膜が 90 nm 以上 1000 nm 以下の平均厚みを有する請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 24】 前記低反射膜が 90 nm 以上 350 nm 以下の平均厚みを有する請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 25】 前記低反射膜が 90 nm 以上 180 nm 以下の平均厚みを有する請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項 26】

シリカ微粒子、加水分解可能な金属化合物、加水分解のための触媒、水および溶媒を、前記シリカ微粒子と前記金属化合物を金属酸化物に換算して重量比で 50：50～99：1 の割合でそれぞれ含有するように混合して、反応させることにより調製したコーティング液をガラス基体の表面に塗布し、加熱することを特徴とする被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項 27】

40～1000 nm の平均一次粒径を有するシリカ微粒子、加水分解可能な金属化合物、加水分解のための触媒、水および溶媒を混合して、反応させることにより調製したコーティング液をガラス基体の表面に塗布し、加熱することを特徴とする被覆ガラス物品を製造する方法。

【請求項 28】 前記コーティング液は、加水分解可能な金属化合物（金属酸化物換算） 100 重量部、平均一次粒径が 40～1000 nm のシリカ微粒子 100～9900 重量部、水 50～10000 重量部、酸触媒 0.01～200 重量部、溶媒 1000～500000 重量部、の原料配合比を有する請求項 26 または 27 記載の被覆ガラス物品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、車両用のガラス窓、建築用窓、ショーウィンドウ、ディスプレイ、太陽電池用ガラス基板、光学ガラス部品などの低反射ガラス物品に関するもので

ある。

【0002】

【従来の技術】

ガラス基体の可視光反射率の低減には、ガラス基体上に膜を付与することによる低反射化が広く知られている。ガラス板上に2層以上の膜を積層して、光の干渉作用を利用して低反射化を実現する方法としては、例えば、特開平4-357134では、透明ガラス基板の少なくとも片側表面にガラス面側から第1層目として屈折率が $n_1 = 1.8 \sim 1.9$ でかつ膜厚が $700 \sim 900$ Åである薄膜層を被覆し、次いで該1層目薄膜上に、第2層として屈折率が $n_2 = 1.4 \sim 1.5$ でかつ膜厚が $1100 \sim 1300$ Åである薄膜層を被覆積層してなり、さらに前記表面の垂直線となす入射角が $50^\circ \sim 70^\circ$ の間で入射する膜面側の可視光に対し、前記薄膜被覆積層面における反射が $4.5 \sim 6.5\%$ 低減せしめて成ることを特徴とする2層膜構成の車両用反射低減ガラスが開示されている。また、特開平4-357135には3層膜からなる低反射膜を施したガラスが提案されている。

【0003】

一方、ガラス上に1層の膜で反射を低減する方法としては、例えば特開昭63-193101には、ガラス体の表面上に SiO_2 の微粒子を添加した $\text{Si}(\text{OR})_4$ (Rはアルキル基)のアルコール溶液を塗布後乾燥し、ガラス体表面上に SiO_2 微粒子及びこれを被覆する SiO_2 薄膜を付着させてなる反射防止膜が例示され、公知となっている。

【0004】

また、特開平11-292568には、鎖状のシリカ微粒子およびそれに対し $5 \sim 30$ 重量%のシリカを含有する、 $110 \sim 250$ nmの厚みの低反射膜を被覆した可視光低反射ガラスが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

膜を積層する2層膜以上の構成は確実に可視光を低反射化できる方法であるが、干渉条件を満たすように膜厚を厳密に規定する必要があり、またコーティング

回数が2回以上必要となることから、製造コストが高く好ましくない。また、反射率の入射角依存性が強くなるので、設計した入射角度以外では反射率は必ずしも低くない。

【0 0 0 6】

屈折率の低い1層による低反射膜は、Optical Engineering Vol.21 No.6、(1982) Page 1039～に記載されているように、反射率の入射角依存性が小さいこと、反射率の波長依存性が小さいことにより低反射の波長帯域が広いことが示されている。

【0 0 0 7】

また、前記特開平11-292568に開示されている可視光低反射ガラスは、低い反射率を実現した単層の低反射膜であるが、往復摩耗試験のような表面を擦るような評価では膜強度が十分であるが、テバー摩耗試験のようなさらに厳しい耐摩耗性試験では、膜強度が不十分という問題点があった。また、油汚れが付着した場合には、乾布及び湿布で拭いて汚れが取れず、反射率が上昇する問題があった。

【0 0 0 8】

本発明は、単層で、低い反射率を有し、耐摩耗試験などを満足する強い膜強度を有し、しかも汚れ除去性に優れた、可視光または赤外光の低反射膜を提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明は、シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で50：50～99：1の割合でそれぞれ含有し、そして前記低反射膜は、前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物を、シリカ微粒子の存在下で加水分解し調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品である。

【0 0 1 0】

また本発明は、シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体

上に形成した低反射ガラス物品において、前記シリカ微粒子は40～500 nmの平均一次粒径を有し、前記低反射膜は、前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物を、シリカ微粒子の存在下で加水分解し調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品である。

【0011】

さらに本発明は、シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で50:50～85:15の割合でそれぞれ含有し、そして前記シリカ微粒子は40～500 nmの平均一次粒径を有し、前記低反射膜は、前記シリカ微粒子と前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物の加水分解物を含むコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品である。

【0012】

本発明において用いられるシリカ微粒子はいかなる製法で作られたものでも良く、ゾルゲル法により、シリコンアルコキシドをアンモニア等の塩基性触媒下で反応させて合成されたシリカ微粒子や、珪酸ソーダなどを原料としたコロイダルシリカ、気相で合成されるヒュームドシリカなどが例示される。シリカ微粒子の粒径により、得られる低反射膜の構造は大きく変化する。シリカ微粒子の粒径が小さ過ぎると、低反射膜内の粒子間に生成する空孔の大きさが小さくなって毛管力が増し、付着した汚れが取れにくくなったり、空気中の水分や有機物が徐々に前記空孔に入り込むため反射率が経時的に上昇する。またシリカ微粒子同士およびシリカ微粒子とガラス基体との接着に用いられるバインダーの量は後述のようにその上限が定められているので、シリカ微粒子の粒径が小さ過ぎると、微粒子の表面積が相対的に大きくなり、その表面と反応するバインダー量が不足することになり、結果として膜の密着力が弱くなる。また、シリカ微粒子径（一次粒径）が小さ過ぎると、形成される膜表面の凹凸粗さの値または膜内部空隙率（シリカ微粒子の間の空間でバインダーが埋められていない空間の、膜体積に対する割合）は小さくなり見かけの屈折率は上昇する。従って、（1）低反射膜の汚れが取

れやすくするために、(2) 膜強度を高めるために、そして(3) 見かけの屈折率を、低反射膜が被覆されるガラス基体の屈折率(約1.5)の平方根値(約1.22)に近くなるように、下げるために、シリカ微粒子(屈折率約1.45)の一次粒径の平均値(平均一次粒径)が40 nm以上であることが望ましく、50 nm以上であることがより好ましい。またシリカ微粒子の粒径が大きすぎると、光の散乱が激しくなり、またガラス基体との密着性も弱くなる。透明性を要求される、すなわち、ヘイズ率が低いことが望まれる用途、例えば車両、建築の窓では、シリカ微粒子の平均一次粒径は500 nm以下が好ましく、300 nm以下がより好ましい。最も好ましいシリカ微粒子の平均一次粒径は、50 nm以上200 nm以下である。

【0013】

一方、透明性を必要とせず、しかもそれほど強い膜強度を必要としない用途、例えば、太陽電池用のガラス基板では、反射率を下げることでより透過率を上げることが重要である。また、前記ガラス基板に近接して設けるシリコン膜内での太陽光の吸収効率を上げるためにシリコン膜中の入射太陽光の光路長を長くすることが有利となるので、このためには低反射膜を通過した後の光のうち、直進透過光以外にも拡散透過光の量を大きくした方がよい。ヘイズ率の大きな低反射膜を用いると拡散透過光の量を大きくすることができるので、ヘイズ率の大きい低反射膜、例えば10～80%のヘイズ率を有する低反射ガラス物品の低反射膜では、100 nm～1000 nmの平均微粒子径を有するシリカ微粒子を使用することが好ましい。

【0014】

シリカ微粒子の平均一次粒径は、透過電子顕微鏡にて実際に一次粒子(凝集して二次粒子(例えば鎖状)を形成している場合は個々の一次粒子)の直径を実測し、微粒子100個の数平均したものを意味する。ただし、微粒子の粒径が10 nm未満のものは上記100個から除外する。微粒子の形状が円球の場合はその直径、楕円球の場合は最も大きな直径(長径)と最も短い直径(短径)の平均値を粒径とするコロイダルシリカなどで表示されているBET法による粒子径とは異なる。市販されているシリカ微粒子としては、日産化学製の「スノーテックス

OL」、「スノーテックスYL」、「スノーテックスZL」や日本触媒製の「シーホスターKE-W10」、「シーホスターKE-W20」、「シーホスターKE-W30」、「シーホスターKE-W50」、「シーホスターKE-E70」、「シーホスターKE-E90」などが好適である。なお、本発明におけるコーティング液の調製の際に用いるシリカ微粒子の寸法と、低反射膜中でのシリカ微粒子の寸法とは、バインダーがシリカ微粒子の表面に被覆されるので若干増加するが、バインダー量が少ない場合には微粒子粒径は実質的に変わらない。

【0015】

微粒子が凝集、例えば、線状または枝分かれした鎖状に凝集した微粒子の集合体であれば、膜形成時に立体的な障害となり、その一次粒子径以上の凹凸形状を得られるので、平均一次粒径が40nm未満であってもよく、10～100nmの平均一次粒径を有するものが好ましく使用できる。この鎖状のシリカ微粒子の例としては、日産化学社製の「スノーテックスOUP」、「スノーテックスUP」がある。

【0016】

バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物の加水分解物およびシリカ微粒子を含むコーティング液の調製は、前記金属化合物を反応させて得た加水分解物をシリカ微粒子と混合することによってもおこなうことができるが、それよりも、シリカ微粒子の存在下で、加水分解可能な金属化合物の加水分解を行う方法が、膜強度が格段に向上できるので好ましい。シリカ微粒子の表面には、ある密度でシラノール基が存在し、このシラノール基を介して、シリカ微粒子は直接にガラス基体の表面のシラノール基と脱水縮合反応により接着するか、あるいはシリカ微粒子がバインダー成分と接着し、さらにバインダー成分は他の微粒子またはガラス基板と脱水縮合反応により接着する。シリカ微粒子の存在下で金属アルコキシドを加水分解することにより、シリカ微粒子表面のシラノール基と加水分解前または加水分解後の金属アルコキシドとの間の縮合反応がコーティング液中で促進されシリカ微粒子とバインダーとの密着力を高めるだけでなく、シリカ微粒子表面の反応性を上げ、直接ガラス基体との接着力も向上できるものと考えられる。また、この接着性の向上以外に、シリカ微粒子径の若干の増加も生じる

ので、予め加水分解して得たバインダーと微粒子により形成したものより、汚れ除去性も向上する。

【0017】

予め加水分解したテトラエトキシシランとコロイダルシリカ（日産化学製「スノーテックスOL」）をそれぞれ固形分比で20：80で混合させて調製したコーティング液を用いて作製した膜と、シリカ微粒子存在下でテトラエトキシシランを加水分解して調製したコーティング液を用いて作製した膜とを、それぞれ10万倍に拡大した電子顕微鏡写真で比較した。2つの膜はいずれも、シリカ微粒子がガラス基体上に積層した膜となっているが、前者では、膜表面に隣り合って並んだ数個のシリカ微粒子の表面を覆った、かなりの厚みの膜状付着物があちこちに存在する。これは、テトラエトキシシランから由来するバインダー成分と思われるので、前者では、微粒子同士および微粒子と基体との接着のために有効に働くべきバイダー量が、上記の膜状付着物のために、減少していると思われる。後者ではこのような膜状付着物はほとんど見えないかまたは存在せず、バインダー成分のすべてが各シリカ微粒子の表面を均一に覆っていて、バインダーが微粒子同士および微粒子と基体との接着のために有効に働いていると推測される。後者の調製方法を行えば、膜強度を維持したままバインダー成分の含有量を減らすことが可能となり、膜の見かけ屈折率を小さくすることができ、結果として膜強度の維持と膜の反射率の低減を両立させ得ることになる。後者の方法によれば、予め加水分解したバインダーにシリカ微粒子を混合したコーティング液を使用した場合に比べて、バインダー量を半分に減らしても同等の膜強度が得られる。ここで、膜強度の判定基準はJIS-R3212、R3221で規定されるテーバー摩耗試験で、CS-10Fの回転ホイールを使用し、500g荷重で1000回転（JIS-R3212）または500g荷重で200回転（JIS-R3221）での膜の有無および試験前後のヘイズ率を測定した結果から判定したものである。

【0018】

本発明におけるバインダーは金属酸化物からなり、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群

より選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物が好ましく用いられる。低反射膜を形成するシリカ微粒子とバインダーの重量比は 50 : 50 ~ 99 : 1 の範囲が好ましい。バインダーの量がこの範囲よりも多いと、微粒子がバインダーに埋まり、微粒子による凹凸粗さ値または膜内の空隙率が小さくなるので低反射効果が小さくなる。また、バインダー量がこれよりも少ないと、微粒子とガラス基体間及び微粒子間の密着力が低下し、膜の強度が弱くなる。反射率及び膜強度のバランスを考えれば、コーティング液の調製を、シリカ微粒子の存在下で、加水分解可能な金属化合物の加水分解を行う場合には、シリカ微粒子とバインダーの重量比は、より好ましくは 66 : 34 ~ 95 : 5 であり、さらに好ましくは 75 : 25 ~ 90 : 10 である。シリカ微粒子の存在下で、加水分解可能な金属化合物の加水分解を行わない場合には、シリカ微粒子とバインダーの重量比は、50 : 50 ~ 85 : 15 であり、好ましくは 60 : 40 ~ 75 : 25 である。

【0019】

バインダーとなる原料としては、Si、Al、Ti、Zr、Ta の金属アルコキシドが膜の強度や化学的安定性などから好適である。特にバインダー成分の含有量を多くした膜では、バインダー成分の屈折率が反射率に影響を与えることになるので、屈折率の小さいシリコンアルコキシド、特にシリコンテトラアルコキシドまたはそのオリゴマー、が最もこの中で好適である。また、バインダー成分はこれら金属アルコキシドの中から複数混合したものを使用しても構わない。金属アルコキシド以外でも、加水分解により $M(OH)_n$ の反応生成物が得られれば限定されず、例えば、金属のハロゲン化物や、イソシアネート基、アシルオキシ基、アミノキシ基などを有する金属化合物が例示される。また、例えば、シリコンアルコキシドの一種である $R^1_nM(OR^2)_{4-n}$ で表される化合物 (M は金属原子、 R^1 はアルキル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基、メタクリロキシ基など有機官能基、 R^2 は主としてアルキル基、 n は 1 ~ 3 の整数) もバインダー原料として使用できる。上記の $R^1_nM(OR^2)_{4-n}$ で表される化合物を用いると、コーティング後のゲル膜に有機残基が残るので、バインダー原料全てにこれを使用すれば、熱処理後、有機残基部がナノメートル程度の微細孔となり、この微細孔径が小さいことで毛管力が増し、付着した汚れが除去しにくくなったり、汚れや水などが微細

孔に入り込み反射率の経時変化を引き起こすなど問題が生じ、また膜強度も弱くなるので、これらの化合物は、多量に使用しない方が好ましく、例えば金属酸化物に換算して、バインダー総量に対して50重量%以内に制限される。

【0020】

本発明の低反射物品のヘイズ率は、ガラス基体自体のヘイズ率と低反射膜のヘイズ率を総合したものとなるが、ガラス基体としては、ヘイズ率ができるだけ小さな、例えばヘイズ率が0.1以下のガラス板が用いられる。従って本発明の低反射ガラス物品のヘイズ率は低反射膜のヘイズ率とほぼ等しい。低反射膜のヘイズ率は、用途によって異なる最適な範囲に調製することが好ましい。例えば、自動車用窓では、安全性の点からヘイズ率は低いものが好ましく、低反射ガラス物品のヘイズ率としては1%以下、より好ましくは0.5%以下である。

【0021】

一方、太陽電池用ガラス板では、太陽光のエネルギーを有効に利用するために、前記ガラス板に近接して設ける多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコンなどの膜中を多重反射させて光路長を長くするようにすれば、入射した光を効率的に利用できるので変換効率は向上する。このためには低反射膜を通過した後の光のうち、直進透過光以外にも拡散透過光を大きくした方がよい。この場合には、ヘイズ率の大きな低反射膜が最も良い。

【0022】

反射率を低下させ拡散透過させる太陽電池用ガラス板は全光線透過率（直進透過光および拡散透過光の合計の透過率）を増やすこととシリコン中の光路長を長くすることに有効でありヘイズ率が10%以上でその効果は顕著にみられる。80%を超えるヘイズ率となると、反射率の低下（透過率の増加）効果がほぼ無くなる。従って本発明の太陽電池用ガラス板は10～80%のヘイズ率を有することが好ましい。しかし、高い全光線透過率よりも、拡散光の光量の増加が望まれる場合は、ヘイズ率が80%を超えてもよい。なお、大きな膜強度が要求される場合には、太陽電池用ガラス板のヘイズ率は30%以下の範囲が目安となる。シリカ微粒子の含有重量を1として、250nm以上の粒子径を有する微粒子を0.01～0.5の範囲で、しかも平均一次粒径が500nmを超えない範囲で、

混入させれば容易にヘイズ率が 3 0 % まで上げることができる。

【 0 0 2 3 】

粒径がそろった単分散の微粒子をガラス基体上に一段に並べた場合、微粒子の粒径とヘイズ率の関係を示すと、微粒子の含有量を 8 0 重量%、バインダー量 2 0 重量%として、粒径が 2 0 0 n m のみの微粒子で形成された膜ではヘイズ率は 1 0 % 程度、3 0 0 n m のみでは 2 0 % 程度、5 0 0 n m のみでは 5 5 % 程度、粒径が 7 0 0 n m の微粒子では 7 0 % となる。粒径が 9 0 0 n m 以上の微粒子では、7 0 % を超えるヘイズ率となる。

【 0 0 2 4 】

低反射の効果があればあるほど自動車用では安全性が向上し、太陽電池基板では利用できる光のエネルギーが増すので、反射率は低い方が好ましく、膜面からの反射率は 2 % 以下であり、より好ましくは 1 % 以下、さらに好ましくは 0 . 7 % 以下である。

【 0 0 2 5 】

膜構造は、ガラス基板の表面をシリカ微粒子がほぼ全て覆うような形状を有していることが膜の反射率を低減させるのに最も良い。微粒子がガラス上面に一層のみ分布したものや、多段に微粒子が積層した構造でも良い。1 層でも、多段に積層したものでも、微粒子径に応じた空孔が、ガラスと微粒子または微粒子間の隙間に形成され、この空孔が見かけ上の屈折率を低減させるのに有効となる。膜の真上から膜を電子顕微鏡で観察して、膜の最表面に平面的に並んでいる微粒子、及び、最表面の微粒子より下側に位置し、最表面の微粒子の隙間から僅かでも観察できるシリカ微粒子の総数は、シリカ微粒子の平均一次粒径が 4 0 ~ 5 0 0 n m の場合、1 平方 μ m 中に 3 0 個以上 3 0 0 0 個以下が好ましく、より好ましくは 1 0 0 個以上 1 0 0 0 個以下である。また、シリカ微粒子の平均一次粒径が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 n m の場合では、前記シリカ微粒子の総数は、1 0 μ m \times 1 0 μ m の正方形の面積の中に 1 0 個以上 5 0 0 0 0 個以下であり、より好ましくは 2 0 個以上 2 5 0 0 0 個以下である。この微粒子密度は微粒子の大きさに依存し、微粒子径が大きければ数は小さくなり、微粒子径が小さければ数は多くなる。微粒子が単独にガラス基板上に担持されるよりも、微粒子が密に存在し互いにバ

インダーを介して接触し結合した構造が膜強度を高める点からも望ましい。例えば、微粒子の平均一次粒径が $d \text{ nm}$ である場合、膜 $1 \text{ 平方 } \mu \text{ m}$ 中に真上から電子顕微鏡で観察される微粒子の数は $0.1 \sim 3.0 \times d^{-2} \times 10^6$ 個が好ましい。

【0026】

本発明の低反射膜の平均厚みについて以下に定義する。電子顕微鏡にて、5 万倍に拡大して膜の横断面を観察した写真を用意する。電子顕微鏡写真の 10 cm (実質 $2 \mu \text{ m}$) の長さを任意に取り、膜の最も大きい凸部から順に 12 カ所選び、最も大きい方から数えて 3 番目から 12 番目までの 10 カ所の凸部の基体表面からの高さの平均値を平均厚みとする。もし、使用する微粒子径が大きいかまたは微粒子がまばらに存在するために 12 カ所の凸部を選べないときは、電子顕微鏡の倍率を 5 万倍より順次小さくして、12 カ所の凸部を選べるようにして上記方法で平均厚みを求める。この平均厚みが 90 nm 以上 180 nm 以下の範囲である膜が、最も可視光領域の反射率を低減する。光学厚み ($n \cdot d$) で定義される物理厚み d の値は、この平均厚みよりも小さく、上記平均厚み $90 \sim 180 \text{ nm}$ に相当する物理厚み d としては、 $80 \sim 140 \text{ nm}$ である。これはガラス／膜の界面及び膜／空気界面間の反射光の干渉条件を満たすからである。この干渉条件は、先に述べた厚みの $2n-1$ 倍 (n は自然数) でも成立するので、3 倍厚み以上の厚みでも反射率が低減するが、膜の強度の低下があり好ましくない。

【0027】

一方、反射率を小さくすべき領域として可視光 ($400 \sim 780 \text{ nm}$) および赤外光 ($780 \text{ nm} \sim 1.5 \mu \text{ m}$) の両方にまたがる領域を考えると、低反射膜の平均厚みは 90 nm 以上 350 nm 以下であることが好ましい。これは、物理厚み d としては $80 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ に相当する。

【0028】

本発明において、低反射膜のためのコーティング液は、シリカ微粒子、加水分解可能な金属化合物、加水分解のための触媒、水および溶媒を混合して、加水分解させる。例えば室温で 1 時間以上攪拌して反応させるか、室温よりも高い温度、例えば $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で 10 分 \sim 50 分攪拌して反応させることができる。得られたコーティング液は、その後コーティング方法に応じて適当な溶媒で希釈し

でも構わない。

【0029】

加水分解の触媒としては、酸触媒が最も有効であり、塩酸や硝酸などの鉱酸や酢酸などが例示される。酸触媒では、金属アルコキシドが反応し $M(OR)_n$ を生成させるので、バインダーとして有効に作用する反応生成物を与えるので好ましい。塩基性触媒では、加水分解が律速で縮合反応が早い反応が生じ、アルコキシドの反応生成物が微粒子化したり、存在している微粒子の粒径成長を促すのに使用されるので、バインダーとしての作用が小さくなる。触媒の含有量はバインダーとなる金属化合物に対してモル比で 0.001～4 であることが好ましい。

【0030】

上記金属化合物の加水分解に必要な水の添加量は、金属化合物に対してモル比で 0.1～100 が良い。水添加量がモル比で 0.1 より少ないと、金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で 100 より多いと、液の安定性が低下する傾向になり好ましくない。

【0031】

なお、前記金属化合物として上記クロロ基含有化合物を用いる場合には、必ずしも水や触媒の添加は必要ではない。付加的に全く水や酸を添加しなくても、溶媒中に含まれていた水分や雰囲気中の水分などにより加水分解が進行する。また、この加水分解に伴って液中に塩酸が遊離し、さらに加水分解が進行する。しかし、付加的に水や酸を加えても何ら差し支えない。

【0032】

上記溶媒は、実質的に上記金属化合物を溶解すれば基本的に何でも良いが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピルセロソルブ類、エチレングリコールやヘキシレングリコールなどのグリコール類が最も好ましい。上記溶媒に溶解させる金属化合物の濃度があまり高すぎると、分散させるシリカ微粒子の量も関係するが、膜中の上記微粒子の間に十分な空隙を生じさせることができなくなるので、20重量%以下とすることが好ましく、1～20重量%の濃度が好ましい。そしてコーティング液中の、シリカ微粒子の量と上記金属化合物の量（金属酸化物で

ある SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 にそれぞれ換算) の割合は、重量比で、50 : 50 ~ 99 : 1 が好ましい。そして、コーティング液の調製を、シリカ微粒子の存在下で、前記金属化合物の加水分解を行う場合には、前記割合は、重量比で、より好ましくは 66 : 34 ~ 95 : 5 であり、さらに好ましくは 75 : 25 ~ 90 : 10 である。シリカ微粒子の存在下で、前記金属化合物の加水分解を行わない場合には、前記割合は、重量比で、より好ましくは 50 : 50 ~ 85 : 15 であり、さらに好ましくは 60 : 40 ~ 75 : 25 である。

【0033】

本発明におけるコーティング液の好ましい原料配合比は、次の表 1 の通りである。

【0034】

【表 1】

加水分解可能な金属化合物 (金属酸化物換算)	100 重量部、
平均一次粒径 40 ~ 1000 nm のシリカ微粒子	100 ~ 9900 重量部、
水	50 ~ 10000 重量部、
酸触媒	0.01 ~ 200 重量部、
溶媒	1000 ~ 500000 重量部

【0035】

上記コーティング液をガラス基体に塗布し、加熱することにより、前記金属化合物加水分解物の脱水縮合反応、揮発成分の気化・燃焼が行われて、ガラス基板上に低反射膜を形成する。

【0036】

上記塗布の方法は、公知の技術を用いればよく特に限定されないが、スピンドーター、ロールコーター、スプレーコーター、カーテンコーター等の装置を用いる方法や、浸漬引き上げ法 (ディップコーティング法)、流し塗り法 (フローコーティング法) などの方法や、スクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの

各種印刷法が用いられる。

【0 0 3 7】

ガラス基体によっては、上記コーティング液をはじくなどして均一に塗布できない場合があるが、これは基板表面の洗浄や表面改質を行うことで改善できる。洗浄や表面改質の方法としては、アルコール、アセトン、ヘキサンなどの有機溶媒による脱脂洗浄、アルカリや酸による洗浄、研磨剤により表面を研磨する方法、超音波洗浄、紫外線照射処理、紫外線オゾン処理、プラズマ処理などが挙げられる。

【0 0 3 8】

塗布後の加熱処理は、シラノ基微粒子およびバインダーからなる膜とガラス基体の密着性を上げるのに有効な方法である。処理温度としては最高到達温度で200℃以上、好ましくは400℃以上、さらに好ましくは600℃以上、1800℃以下である。200℃以上でコーティング液の溶媒成分が蒸発、膜のゲル化が進み接着力が生じる。さらに400℃以上では膜に残存した有機成分がほぼ完全に燃焼により消失する。600℃以上では、残存した未反応のシラノール基や金属化合物の加水分解物の加水分解基の縮合反応がほぼ完了し、膜の緻密化が生じさらに膜強度が向上する。加熱時間は5秒から5時間が好ましく、30秒～1時間がより好ましい。

【0 0 3 9】

本発明の低反射膜はガラス基板の一方表面または両表面に形成される。ガラス基板の両表面が空気、気体のような屈折率が1に近い媒体に面して使用される場合は、この膜をガラス基板の両表面に形成させる方が高い反射防止効果が得られる。しかし、ガラス基板の一方表面がガラス基板の屈折率に近い屈折率を有する媒体に面して使用される場合、例えば2枚のガラス板がその間にポリビニルブチラールのような透明樹脂層を介して接合される合わせガラスでは、ガラス板と透明樹脂層との界面での可視光反射は無視することができるので、低反射膜は、透明樹脂層に面するガラス板表面には形成させずに、各ガラス板の外側表面のみに形成させるだけで十分である。

【0 0 4 0】

本発明の低反射ガラス物品を、例えば、自動車用途に使用する場合には、低反射膜を被覆したガラス板は、更にその表面に撥水性被膜または防曇性被膜を被覆することができる。撥水性被膜を被覆することにより撥水性能が得られ、また汚れが付着した場合、汚れ除去性も更に改善できる。本発明の低反射膜の上に撥水性被膜を被覆することにより得られる撥水性は、無処理のガラス板表面を同じ撥水剤で処理した場合に比して優れた撥水性を示す。また防曇性被膜を被覆することにより防曇性能が得られ、また汚れが付着した場合、汚れ除去性も改善できる。ガラス板（合わせガラス板でもよい）の両表面に低反射膜を被覆し、その上に撥水性被膜を被覆してもよく、ガラス板の片側表面に低反射膜を被覆し、低反射膜および無処理ガラス表面の両方、またはその一方の上に撥水性被膜を被覆してもよい。

【 0 0 4 1 】

同様にガラス板（合わせガラス板でもよい）の両表面に低反射膜を被覆し、その上に防曇性被膜を被覆してもよく、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の片側表面に低反射膜を被覆し、低反射膜および無処理ガラス表面の両方またはその一方の上に防曇性被膜を被覆してもよい。

【 0 0 4 2 】

また、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の両側表面に低反射膜が被覆され、片側の前記膜の表面（車内側、屋内側）に防曇性被膜が被覆され、他方側の前記層膜面（車外側、屋外側）に撥水性被膜が被覆されていることが好ましく、また、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の片側表面（車内側、屋内側）のみに低反射膜が被覆され、前記膜の表面に防曇性被膜が被覆され、前記ガラス基板の他方側表面（車外側、屋外側）に、撥水性被膜が被覆されていることが好ましい。低反射膜の上に、上記防曇性被膜、撥水性被膜が被覆されても、反射率はほとんど変化せず低い反射率が保たれる。

【 0 0 4 3 】

本発明における透明ガラス基体としては、屈折率が 1.47～1.53 の透明ガラス物品、例えばソーダ石灰珪酸塩ガラス、ホウ珪酸塩ガラス、アルミノ珪酸塩ガラスなどの組成を有する、無着色のガラス板、緑色、ブロンズ色等に着色さ

れ、または紫外線、または熱線を遮断する性能を有するガラス板その他の形状を有する板状透明ガラス基体等を使用してもよく、厚みが0.2mm～5.0mmで、可視光透過率 Y_a が70%以上で、ヘイズ率が0.1%以下のガラス板が好ましく用いられる。太陽電池パネルの前面ガラス板、太陽電池基板用ガラス板のような太陽電池用ガラス板に用いられる場合は、厚みが0.2mm～5.0mmで、可視光透過率 Y_a が85%以上、特に好ましくは90%以上で、ヘイズ率が0.1%以下のガラス板基体が好ましく用いられる。

【0044】

本発明の低反射ガラス物品は、透視性・視認性や車内反射像の映り込み防止が特に必要な自動車、鉄道などの車両の窓ガラス；建築用窓、ショーウィンドウ、画像表示装置の前面ガラス板、または光学ガラス部品；太陽熱温水器の前面ガラス板；太陽電池パネルの前面ガラス板、太陽電池基板用ガラス板のような太陽電池用ガラス板；等に用いられる。

【0045】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されることはない。

以下の実施例及び比較例において、光学特性はJIS-R3106により、下記のように反射率、反射色調を測定し、耐摩耗性、汚れ防止性を下記のようにして測定した。

【0046】

膜面反射率1：JIS-Z8701に規定される標準の光Aに対して、入射角12度で膜面側から入射させた場合の反射率を測定し、ガラスの裏面の反射を含まない反射率である。単に「反射率」、「膜面反射率」というときはこの膜面反射率1を指す。

膜面反射率2：入射角12度で膜面側から入射させた場合の反射率を測定し、ガラスの裏面の反射を含む反射率である。

全光線透過率およびヘイズ率：積分球式光線透過率測定装置（スガ試験機（株）製、「HGM-2DP」、C光源使用、膜面側から光入射）を用いて、全光線

透過率および曇価（ヘイズ率）を、JIS K7105-1981（プラスチックの光学特性試験法）に記載されている曇価測定法により測定した。

反射色調(a,b)：C光源を使用して入射角12度で膜面から入射させ、ガラス裏面の反射光を含む反射光の反射色をハンターの色座標により求めた値である。

テーパー摩耗1：JIS-R3221の規定に準じて、CS-10Fの回転ホイールを使用し、500g荷重で200回転後の膜の有無を調べた。膜が全面に残っている場合は○、部分的に残っているものを△、全く膜がない場合を×とした。括弧内にはテーパー摩耗後のヘイズ率上昇分（「[テーパー摩耗試験後のヘイズ率（%）] - [テーパー摩耗試験前のヘイズ率（%）]」の値）を示す。

テーパー摩耗2：JIS-R3212の規定に準じて、条件が500g荷重で1000回転後による評価である以外は、上記テーパー摩耗1と同じ。

堅牢度：乾式ネル布トラバース試験機（新東科学社製「HEIDON-18」、荷重500g/cm²で1000往復）による結果を試験前後のヘイズ率と全光線透過率で評価した。なお、上記のテーパー摩耗1、テーパー摩耗2、および堅牢度はいずれも膜の耐摩耗性を評価する尺度であり、耐摩耗試験としては、最も厳しいのがテーパー摩耗2であり、ついでテーパー摩耗1、堅牢度の順に緩くなっている。テーパー摩耗1およびテーパー摩耗2は、例えば自動車・建築用の窓として使用する場合の耐摩耗性の評価に適しており、堅牢度は太陽電池用ガラス板の耐摩耗性の評価に適している。

汚れ除去性：ガラスの膜を付けた面に手の親指を押しつけて指紋を付け、呼気をかけてティッシュペーパーで拭いた。再び呼気をかけて指紋の残存状況を観察し、また指紋付け・ティッシュペーパーでのふき取りの前後で反射率が変化しているかを下記の通り判定した。

判定 ○：指紋形状が見えず、反射率がふき取り前後で変化無し

△：指紋形状が見えるが、反射率がふき取り前後で変化無し

×：指紋形状が見え、反射率がふき取り前後で変化あり

【0047】

〔実施例1〕

シリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックスOL」、平均一次粒径50

nm、固形分 20%) 40 g を攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 52.1 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン (片山化学製) 6.9 g を順次添加し、120 分間攪拌した後、12 時間静置して反応させた。このゾル 4 g にエチルセロソルブ 6 g を加えて希釈し、固形分 4% のコーティング液を作成した。

【0048】

緑色に着色されたソーダ石灰珪酸塩ガラスの 3.4 mm 厚みの基板 (可視光線透過率 $Y_a = 81.3\%$ 、全光線透過率 $= 81.1\%$ 、日射透過率 $T_g = 60.8\%$ 、紫外線透過率 $T_{uviso} = 26.9\%$ 、可視光反射率 7.4% 、Hunter 表色系の透過色 $L = 90.7$, $a = -4.5$, $b = 0.8$ 、反射色 $L = 27.3$, $a = -1.3$, $b = -0.4$) の片面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに 700℃ の電気炉に 2 分間入れることにより平均膜厚が 128 nm の低反射膜が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で 630℃ であった。

【0049】

[実施例 2]

実施例 1 で膜の平均厚みを 105 nm にした以外は同様に行った。なおこの平均膜厚は可視光反射率が最小になる条件を満足するように調整した。以下の実施例 3 ~ 12、比較例 1 ~ 5 についても平均膜厚を同様に調節した。

【0050】

[実施例 3]

シリカ微粒子分散液 (日産化学製「スノーテックス YL」、平均一次粒径 70 nm、固形分 40%) 21.3 g を攪拌しながら、それに水 21.3 g、エチルセロソルブ 51.3 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン 5.2 g を順次添加し、約 4 時間反応させた。このゾル 4 g にエチルセロソルブ 6 g を添加しコーティング液とした。実施例 1 で用いた基板と同じ組成で 2.0 mm 厚みの基板 (可視光線透過率 $Y_a = 85.3\%$ 、全光線透過率 $= 85.4\%$ 、日射透過率 $T_g = 71.0\%$ 、紫外線透過率 $T_{uviso} = 61.6\%$ 、可視光反射率 7.6% 、Hunter 表色系の透過色 $a = -2.9$, $b = 0.4$ 、反射色 $a = -0.1$, $b = -0.8$) を用いて成膜し、実施例 1 と同様の熱処理を行った。得られた膜の平均厚み

は 123 nm であった。

【0051】

〔実施例 4〕

シリカ微粒子分散液（日本触媒製「シーホスター KE-W10」、平均一次粒径 110 nm、固形分 15%）50.0 g を攪拌しながら、それにエタノール 40.3 g、テトラエトキシシラン 8.7 g、濃硝酸 1.0 g を順次添加し、3 時間反応させた。固形分 3% に調製しスピンコーティングにより膜を、無色で厚み 2.8 mm のソーダ石灰ガラス板（可視光線透過率 $Y_a = 89.9\%$ 、全光線透過率 $= 89.7\%$ 、日射透過率 $T_g = 84.3\%$ 、紫外線透過率 $T_{uv} = 61.3\%$ 、可視光反射率 8.0%、Hunter 表色系の透過色 $L = 94.9$, $a = -1.0$, $b = 0.2$ 、反射色 $L = 28.3$, $a = -0.4$, $b = -0.6$ ）の片側表面に形成した。500 度に加熱した電気炉にコーティングしたガラスを 30 分間入れて熱処理を行った。得られた膜の平均厚みは 163 nm であった。

【0052】

上記実施例 1～4 における、シリカ微粒子の寸法、膜中のバインダー含有量（重量%）、シリカ微粒子含有量（重量%）、最終膜厚（平均値）、コーティング液の調製における、シリカ微粒子の存在下でのシリコンアルコキシドの加水分解の有無（「存在下加水分解」の有無）、膜の上部から膜を電子顕微鏡で観察して膜面積 $10 \mu m$ 角中の微粒子の数（微粒子密度）、および基板の種類（色と厚み（mm））と、得られた低反射ガラス板についての膜面反射率 1、膜面反射率 2、反射色調 (a, b)、テーパー摩耗 1、テーパー摩耗 2、汚れ除去性の評価結果は表 2 に示す。なお、反射色調から計算した反射光彩度の値 $[(a^2 + b^2)^{1/2}]$ は、いずれの実施例も 4 以下であった。

【0053】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
平均一次粒径	50nm	50nm	70nm	110nm

バインダー量	20%	20%	15%	25%
微粒子量	80%	80%	85%	75%
平均膜厚	128nm	105nm	123nm	163nm
存在下加水分解	有	有	有	有
微粒子密度	800個	750個	500個	180個
基板(色、厚みmm)	ケリーン3.4	ケリーン3.4	ケリーン2.0	クリア2.8

膜面反射率 1	1.3%	0.9%	0.6%	0.3%
膜面反射率 2	4.7%	4.3%	4.0%	4.3%
ヘイズ率(%)	0.1	0.2	0.1	0.2
反射色調(a, b)	(-1.3, -3.5)	(-1.2, -1.1)	(-1.0, -1.9)	(-1.5, 2.1)
テーパー摩耗 1	○(1.3)	○(1.2)	○(1.0)	○(1.3)
テーパー摩耗 2	○(1.8)	○(1.6)	○(1.5)	○(1.5)
汚れ除去性	○	○	○	○

【0054】

実施例 1～4 の低反射ガラスの反射率、反射色調は、2 ヶ月後に再度測定しても変化が無く、測定値は全て測定器の誤差範囲内にあった。

【0055】

多結晶太陽電池 (57mm×28mmのモジュール 3 個を直列接続 特性値 $P_{max}(W)=0.57$, $V_{oc}(V)=1.7$, $I_{sc}(mA)=450$ AM1.5, $100mW/cm^2$, $25^{\circ}C$) の前面のカバーガラスとして、実施例 4 で得られた低反射ガラスと実施例 4 で使用した被覆前のガラス板を使用して晴天時に発生する電流値を測定し比較した。前者の電流値は 397mA、後者の電流値は 387mA であり、低反射ガラスの変換効率が約 3% 上昇した。

【0056】

なお、実施例 4 で得られた低反射膜の上に撥水膜を以下のようにして被覆した。
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ (ヘプタデカフルオロデシルトリ

メトキシシラン、東芝シリコン製) 1 g をエタノール 98 g に溶解し、更に 0.1 規定塩酸を 1.0 g 添加し、1 時間攪拌し、撥水处理剤を得た。

【0057】

綿布に 3 ml の上記撥水处理剤をつけ、これを上記の低反射ガラス板の低反射膜の表面に塗り込んだ後、過剰に付着した撥水处理剤を新しい綿布で拭き取り、撥水处理ガラスを得た。

【0058】

この撥水处理ガラスについて、接触角計 (CA-DT、協和界面科学製) を用いて、水滴重量 2 mg として静的水滴接触角を測定した。接触角の値は約 125 度であり、無処理のガラス板表面に上記と同じ方法で撥水处理して得られる接触角の値約 105 度よりも遙かに大きい値が得られ、非常に優れた撥水性を有することがわかった。

【0059】

以下の実施例 5～8 に示すようにコーティング液を作製した。そして、いずれも 600 度に加熱した電気炉にコーティングしたガラスを 10 分間投入し取り出す熱処理を行った以外は、実施例 1 と同様にコーティング・熱処理した。成膜条件、および得られた低反射ガラスの評価結果は表 3 に示す。なお、実施例 6 の低反射ガラスはヘイズ率が大きく、自動車、建築などの窓ガラスとしてはあまり適しないが、太陽電池用基板として好適に使用することができる。

【0060】

また実施例 1～8 のすべての膜表面について、接触角計 (CA-DT、協和界面科学製) を用いて、水滴重量 2 mg として、水の接触角を測定したところ、いずれも 5 度以下であり、優れた親水性を示した。

【0061】

[実施例 5]

テトラエトキシシラン 21 g に攪拌しながらエチルセルソルブ 29 g、1 モル/L の塩酸 10 g を添加し 12 時間反応させた。この反応液 3.3 g とシリカ微粒子分散液 (日産化学製「スノーテックス OL」、平均一次粒径 50 nm、固形分 20%) 3.3 g の割合で混合しエチルセロソルブで希釈しコーティング液

とした。

【0062】

〔実施例6〕

シリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックスOUP」、平均一次粒径25nm、固形分15%）53.3g、エタノール38.8g、3モル/Lの塩酸1g、テトラエトキシシラン6.9gを混合し、12時間反応させコーティング液を調製した。

【0063】

〔実施例7〕

第1のシリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックスOL」、平均一次粒径50nm、固形分20%）32.0gと第2のシリカ微粒子分散液（日本触媒製「シーホスターKE-W30」、平均一次粒径300nm、固形分20%）8.0gを固形分比で4：1の割合として混合してシリカ微粒子分散液（平均一次粒径50nm、第1のシリカ微粒子平均一次粒径とほぼ等しい）40.0gを得た。これに、さらにエタノール52.6g、3モル/Lの塩酸0.5g、テトラエトキシシラン6.9gを添加し、12時間反応させ、コーティング液を調製した。

【0064】

〔実施例8〕

シリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックスZL」、平均一次粒径90nm、固形分40%）20gに、水20g、エタノール150g、3モル/Lの濃塩酸3.0g、テトラエトキシシラン55.5gを添加し、12時間反応させ、コーティング液を調製した。

【0065】

【表3】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
平均一次粒径	50nm	25nm	50nm	90nm

バインダー量	33%	20%	20%	67%
微粒子量	67%	80%	80%	33%
平均膜厚	100nm	120nm	140nm	140nm
存在下加水分解	無	有	有	有
微粒子密度	600個	2700個	650個	450個
基板(色、厚みmm)	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4

膜面反射率1(%)	1.4	0.4	0.5	1.9
膜面反射率2(%)	4.7	3.6	3.8	5.3
ヘイズ率(%)	0.1	0.1	5.1	0.4
(a, b)	(-1.4, -0.1)	(-1.1, -1.4)	(-1.9, 0)	(-1.5, -0.5)
テーパー摩耗1	○(2.4)	○(1.9)	○(2.5)	○(1.2)
テーパー摩耗2	×	○(2.4)	○(1.9)	○(1.5)
汚れ除去性	○	○	○	○

【0 0 6 6】

実施例 5 ～ 8 の低反射ガラスの反射率、反射色調は、2 ヶ月後に再度測定しても変化が無く、測定値は全て測定器の誤差範囲内にあった。

【0 0 6 7】

以下の比較例 1 ～ 5 に示すようにコーティング液を作製した。そして、いずれも 6 0 0 度に加熱した電気炉にコーティングしたガラスを 1 0 分間投入し取り出す熱処理を行った以外は、実施例 1 と同様にコーティング・熱処理した。成膜条件、および得られたガラスの評価結果は表 4 に示す。なお、表の「微粒子密度」の欄で、「判定不可」とあるのは、微粒子がバインダーに埋没し、微粒子個数が数えられないことを示している。

【0 0 6 8】

[比較例 1]

テトラメトキシシラン 1 5 . 2 g にエタノール 4 6 . 0 g、3 モル/L の塩酸

7. 2 gを混合し、12時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解し、このテトラメトキシシラン加水分解物にシリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックス-O」、平均一次粒径30 nm、固形分20%）15.0 gを添加してコーティング液を調製した。

【0069】

〔比較例2〕

テトラメトキシシラン15.2 gにエタノール36.8 g、3モル/Lの塩酸7.2 gを混合し、12時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解した後、実施例6と同じ、微粒子とバインダーの比率でシリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックス-OUP」、平均一次粒径25 nm、固形分15%）160 gを混合し、コーティング液を調製した。

【0070】

〔比較例3〕

エタノール46.0 g、3モル/Lの塩酸7.2 g、テトラエトキシシラン20.8 gを12時間反応させた加水分解物にシリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックス-ZL」、平均一次粒径90 nm、固形分40%）7.5 gを添加し、コーティング液を調製した。

【0071】

〔比較例4〕

シリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックス-O」、平均一次粒径30 nm、固形分20%）33.3 gにテトラメトキシシラン8.4 g、エタノール57.3 g、3モル/Lの塩酸1.0 gを混合し、12時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解させコーティング液を調製した。

【0072】

〔比較例5〕

エチルシリケートの加水分解縮重合液（商品名：HAS-10、コルコート株式会社製、SiO₂ 含量10重量%）3.0 gと、シリカ微粒子分散液（日産化学製「スノーテックス-OL」、平均一次粒径50 nm、固形分20%）10.0 gと、2-プロパノール 74.9 gを室温で混合し、これを2-プロパノールで

3重量倍に希釈して、室温で2時間攪拌して、低反射膜形成用コーティング液（シリカ微粒子およびエチルシリケートが、それぞれシリカ換算で87：13の重量比で含有）を得た。これを用いて、実施例1と同様に塗布、乾燥、熱処理して厚み120nmのシリカ凹凸膜が各表面に形成されたガラス板を得た。

【0073】

【表4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
平均一次粒径	30nm	25nm	90nm	30nm	50nm
バインダー量	67%	20%	67%	67%	13%
微粒子量	33%	80%	33%	33%	87%
平均膜厚	110	110nm	120nm	120nm	120nm
存在下加水分解	無	無	無	有	無
微粒子密度	判定不可	2800個	200個	判定不可	850
基板(色、厚みmm)	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4	グリーン3.4
膜面反射率1(%)	3.3	0.5	1.9	3.3	0.9
膜面は射率2(%)	6.7	3.8	5.3	6.7	4.3
ヘイズ率(%)	0.1	5.1	0.4	0.1	0.1
a/b	-1.2/-1.0	-1.5/-0.5	-1.4/-0.1	-1.1/-1.0	-1.2/0.1
テーパー摩耗1	○(1.5)	×	○(1.2)	○(1.2)	×
テーパー摩耗2	○(1.6)	×	×	○(1.4)	×
汚れ除去性	△	×	○	○	○

【0074】

以下の実施例9～12には、太陽電池用ガラス板への応用に関する実施例を記載する。

[実施例 9]

シリカ微粒子分散液（日本触媒製 KE-W50 平均一次粒径 550 nm、固形分 20%）40 g を攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 52.1 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン（片山化学製）6.9 g を順次添加し、240 分間攪拌しながら反応させてゾルを得た。このゾル 3 g にエチルセロソルブ 3 g、ヘキシレングリコール 4 g を加えて希釈し、固形分 3 重量%のコーティング液を作成した。

【0075】

透明なソーダ石灰珪酸塩ガラスの 2.8 mm 厚みの基板（可視光線透過率 $Y_a = 89.9\%$ 、全光線透過率 $= 89.7\%$ 、日射透過率 $T_g = 84.3\%$ 、紫外線透過率 T_{uv} $= 61.3\%$ 、可視光反射率 8.0% 、Hunter 表色系の透過色 $L = 94.9$, $a = -1.0$, $b = 0.2$ 、反射色 $L = 28.3$, $a = -0.4$, $b = -0.6$ ）の片面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに 700℃ の電気炉に 2 分間入れることによりヘイズ率が 51.7% を有する低反射膜（平均膜厚 560 nm）が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で 630℃ であった。

【0076】

[実施例 10]

シリカ微粒子分散液（日本触媒製 KE-E70 平均一次粒径 740 nm、固形分 20%）40 g を攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 52.1 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン（片山化学製）6.9 g を順次添加し、240 分間攪拌しながら反応させた。このゾル 6 g にヘキシレングリコール 4 g を加えて希釈し、固形分 6% のコーティング液を作成した。実施例 9 と同じ 2.8 mm 厚みのガラス基板の片面にスピンコーティングにより成膜し、さらに 700℃ の電気炉に 2 分間入れることによりヘイズ率が 69.5% を有する低反射膜（平均膜厚 750 nm）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

【0077】

[実施例 11]

シリカ微粒子分散液（日本触媒製 KE-W30 平均一次粒径 300 nm、固

形分 20%) 35 g を攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 52.1 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン (片山化学製) 10.4 g を順次添加し、300 分間攪拌しながら反応させた。このゾル 3 g にヘキシレングリコール 4 g を加えて希釈し、固形分 3% のコーティング液を作成した。実施例 9 と同じ 2.8 mm 厚みのガラス基板の片面にスピンのコーティングにより成膜し、さらに 700℃ の電気炉に 2 分間入れることによりヘイズ率が 18.2% を有する低反射膜 (平均膜厚 320 nm) が被覆された低反射ガラス板が得られた。

【0078】

[実施例 12]

実施例 4 で使用した微粒子含有加水分解液 16 g、実施例 9 で使用した微粒子含有加水分解液 24 g、エチルセロソルブ 20 g、ヘキシレングリコール 40 g を混合し、コーティング液とした。これをグラビアコーティングにより透明なソーダ石灰珪酸塩ガラスの 4.0 mm 厚みの基板 (可視光線透過率 $Y_a = 88.5\%$ 、全光線透過率 $= 88.5\%$ 、日射透過率 $T_g = 79.6\%$ 、紫外線透過率 $T_{uvis} = 52.0\%$ 、可視光反射率 7.7% 、Hunter 表色系の透過色 $L = 94.3$ 、 $a = -1.7$ 、 $b = 0.2$ 、反射色 $L = 27.8$ 、 $a = -0.5$ 、 $b = -0.6$) に成膜し、さらに 500℃ の電気炉に 10 分間保持することによりヘイズ率が 27.2% を有する低反射膜 (平均膜厚 570 nm) が被覆された低反射ガラス板が得られた。

【0079】

上記実施例 9 ~ 12 における、シリカ微粒子の寸法、膜中のバインダー含有量 (重量%)、シリカ微粒子含有量 (重量%)、最終膜厚 (平均値)、コーティング液の調製における、シリカ微粒子の存在下でのシリコンアルコキシドの加水分解の有無 (「存在下加水分解」の有無)、膜の上部から膜を電子顕微鏡で観察して膜面積 100 平方 μm ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) 中の微粒子の数 (微粒子密度)、および基体のガラス板の種類 (色と厚み (mm)) と、得られた低反射ガラス板についての膜面反射率、反射色調 (a, b)、ヘイズ率、全光線透過率、および汚れ除去性の評価結果は表 5 に示す。なお、反射色調から計算した反射光彩度の値 $[(a^2 + b^2)^{1/2}]$ は、いずれの実施例も 4 以下であった。さらに堅牢度試

験 (500 g/cm²荷重で1000回往復) 前後でのヘイズ率変化及び全光線透過率の結果を表5に示す。表から実施例9、10、および12においては、得られた低反射ガラス板はガラス板基体の全光線透過率よりも高い全光線透過率を有しているおり、実施例11においては得られた低反射ガラス板はガラス板基体の全光線透過率とほぼ等しい全光線透過率を有していることがわかる。

【0080】

【表5】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
平均一次粒径	550nm	740nm	300nm	160nm
バインダー量	20%	20%	30%	18%
微粒子量	80%	80%	70%	75%
平均膜厚	560nm	750nm	320nm	570nm
存在下加水分解	有	有	有	有
微粒子密度	100個	30個	300個	6500個
基板(色、厚みmm)	クリア2.8	クリア2.8	クリア2.8	クリア4.0
膜面反射率2	2.6%	2.9%	3.9%	3.4%
反射色調(a, b)	(1.0, -1.3)	(-0.3, 0.8)	(-0.8, -0.8)	(-0.1, 0.9)
汚れ除去性	○	○	○	○
ヘイズ率(%)	51.7	69.5	18.2	27.1
全光線透過率	91.2	90.5	89.5	91.4
堅牢度試験後				
ヘイズ率	52.6	70.8	19.0	28.5
全光線透過率	91.3	90.7	89.5	91.2

【0081】

実施例 9～12 では、堅牢度試験前後の反射色と反射色調は分光光度計の測定誤差範囲内の変化であり、光学的な厚みの変化は無いと判断できた。堅牢度試験後に、ヘイズ率は若干上昇しているが、全光線透過率はほとんど変化せず、従って微粒子による光の散乱により生じる拡散透過光の減少は無いことから、強固にガラス基板に微粒子が密着していることがわかる。

【0082】

[比較例 6]

透明なソーダ石灰珪酸塩ガラスの 2.8 mm 厚みの基板（可視光線透過率 $Y_a = 89.9\%$ ）、日射透過率 $T_g = 84.3\%$ 、紫外線透過率 T_{uv} iso = 61.3%、可視光反射率 8.0%、Hunter 表色系の透過色 $L = 94.9$, $a = -1.0$, $b = 0.2$ 、反射色 $L = 28.3$, $a = -0.4$, $b = -0.6$ ）の片面を #100 番の研磨砂にて表面を荒してスリガラスを作成した。このスリガラスをヘイズメーターにてヘイズ率と全光線透過率を測定した。ヘイズ率は 82.6% で、全光線透過率は 75.4% であった。またこのスリガラスの機械的強度は元のガラスの強度の約 40% に低下した。

【0083】

[比較例 7]

比較例 6 で研磨砂の種類を #1000 に変更してヘイズ率と全光線透過率を測定した。ヘイズ率は 81.4%、全光線透過率は 83.0% であった。またこのスリガラスの機械的強度は元のガラスの強度の約 50% に低下した。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、シリカ微粒子存在下で加水分解可能な金属化合物を加水分解して得られるコーティング液を使用し、そして、比較的大きなシリカ微粒子を使用するか、または、シリカ微粒子と前記バインダーを特定の割合で使用することにより、格段に低い反射率および高い膜強度が得られ、汚れ除去性も向上し、反射率の経時変化もない。

【0085】

また本発明によれば、ガラス基体を軟化点以上に加熱した場合でも、膜の収縮

によるガラスの反りの発生が全くない。これは、主に収縮量がほぼ無いシリカ微粒子が膜を構成しているので、膜とガラスとの結合が少なくなり、微粒子間の接触も少なくなるためである。特に共加水分解により得られた膜では、シリカ微粒子の表面にバインダー濃度が高くなり、バインダーがガラス基体表面上で膜を形成しないのでバインダーの収縮力がガラスに作用しにくいと考えられる。従って、例えば自動車用のガラスのような曲面形状に成形する場合でも、膜の無いガラスと同様な加工が行え、製造コストを低減できる。また、太陽電池用基板や建築用窓のような用途においても、膜強度を向上させるために高い加熱処理を行ってもガラスの平坦性が維持できるので好適である。

【 0 0 8 6 】

更に本発明によれば、低反射ガラスの最表面を凹凸形状にしたことにより、二酸化珪素が持つ親水性が向上し、付着水蒸気による曇りが生じにくいガラス表面となる。水滴が付着しても、その接触角は小さく、非常に親水性の表面となるので、ほこりなどの汚れが容易に洗い流せる。水滴が残りにくいので、表面に水跡などの汚れが生じにくい防汚性を有する。

【 0 0 8 7 】

さらに、本発明による単層の低反射膜は、多層膜に比べ、製造コストが安くなるばかりでなく、その反射性能においても、広い波長領域で反射率が低く、入射角に対する反射率の上昇が小さく、且つ反射光の彩度が小さいという利点を有する。このような性能は、特に自動車用窓や太陽電池用ガラス板には有用なものである。また、反射の低下は透過率を増加させるので光を他のエネルギーに変換する太陽電池用ガラスには好適であり、使用するガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率、特に 8 8 % 以上の全光線透過率を有する低反射ガラス物品が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低い反射率を有し、耐摩耗性に優れて強い膜強度を有し、しかも汚れ除去性に優れた、単層の低反射膜を提供する。

【解決手段】 シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、（１）前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で 5 0 : 5 0 ~ 9 9 : 1 の割合でそれぞれ含有するか、またはシリカ微粒子は 4 0 ~ 5 0 0 n m の平均一次粒径を有し、そして（２）前記低反射膜は、前記バインダーの原料である加水分解可能な金属化合物を、シリカ微粒子の存在下で加水分解し調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 1 6 8 6 0
受付番号	5 0 0 0 0 0 7 6 7 1 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 1 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 1月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 0 - 0 1 6 8 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 0 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中心区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号
氏 名 日本板硝子株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中心区北浜四丁目 7 番 2 8 号
氏 名 日本板硝子株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 4 年 7 月 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号
氏 名 日本板硝子株式会社